

PUB-NO: JP02003306550A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003306550 A

TITLE: METHOD FOR DEODORIZING ALKYLMETHYLSILOXANE WAX

PUBN-DATE: October 31, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NARAHARA, HIROSHI	
NAGASAWA, MINORU	
NAKAMURA, TADAO	

INT-CL (IPC): C08G 77/32; A61K 7/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for sufficiently deodorizing an alkylmethysiloxane wax.

SOLUTION: This method has (1) a step wherein an alkylmethysiloxane wax represented by formula (I) (wherein R is a linear or branched 14-50C alkyl group) is hydrogenated in the presence of a hydrogenation catalyst and (2) a stripping step wherein the alkylmethysiloxane was is brought into contact with supplied nitrogen under a reduced pressure to distill out light substances.

COPYRIGHT: (C)2004,JP0

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-306550  
(P2003-306550A)

(43)公開日 平成15年10月31日(2003. 10. 31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 G 77/32		C 0 8 G 77/32	4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J 4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2002-111746(P2002-111746)

(22)出願日 平成14年4月15日(2002. 4. 15)

(71)出願人 591180130

日興リカ株式会社

東京都中央区日本橋室町4丁目4番10号

(72)発明者 奈良原 広

群馬県館林市苗木町2447 日興リカ株式会  
社館林工場内

(72)発明者 長澤 実

東京都中央区日本橋室町4-4-10 日興  
リカ株式会社内

(74)代理人 100093735

弁理士 荒井 鐘司 (外2名)

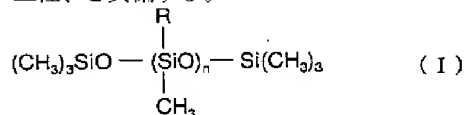
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルキルメチルシロキサンワックスの脱臭方法

(57)【要約】

【課題】 アルキルメチルシロキサンワックスの臭気を十分に除去するための方法を提供する。

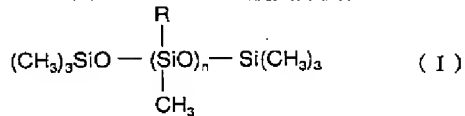
【解決手段】 (1)一般式(I)で表されるアルキルメチルシロキサンワックスに、水素化触媒の存在下、水素添加反応を行う工程、および(2)一般式(I)で表されるアルキルメチルシロキサンワックスに、減圧下、窒素を供給して接触させ、軽質物を留去させるストリッピング工程、を具備する。



(式中、Rは直鎖または分岐鎖の炭素数14~50のアルキル基を示す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキルメチルシロキサンワックスの脱臭方法であって、(1)一般式(I)で表されるアルキルメチルシロキサンワックスに、水素化触媒の存在下、水素添加反応を行う工程、および(2)一般式(I)で表されるアルキルメチルシロキサンワックスに、減圧下、窒素を供給して接触させ、軽質物を留去させるストリッピング工程、を具備することを特徴とするアルキルメチルシロキサンワックスの脱臭方法。



(式中、Rは直鎖または分岐鎖の炭素数14~50のアルキル基を示す。)

【請求項2】 請求項1記載の方法により脱臭したアルキルメチルシロキサンワックス。

【請求項3】 請求項1記載の方法により脱臭したアルキルメチルシロキサンワックスを含有する化粧品原料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルキルメチルシロキサンワックスの脱臭方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】長鎖炭化水素を側鎖にもつアルキルメチルシロキサンワックスは、シリコーンと炭化水素それぞれの特性を兼ね備えており、潤滑性、保湿性(水蒸気閉塞性)、吸着残留性、溶融再現性等の点で優れている。また、アルキルメチルシロキサンワックスは、シリコーンオイルとは異なり、常温で固体または半固体状であることから、スティック状製品にしっかりとした構造を付与することができ、しかも、植物性あるいは動物性ワックス等から製造される固形化粧品に配合しやすいという利点もある。これらの特長から、アルキルメチルシロキサンワックスは、化粧品類の原料として、口紅等のスティック状製品、メークアップ製品、スキンケア製品、制汗剤、サンケア製品、ヘアケア製品等への幅広い利用が期待されている。

【0003】しかしながら、合成された通常のアルキルメチルシロキサンワックスには、特有の臭いがあるという問題がある。また、更には臭いの原因物質に伴う皮膚刺激という問題がある。アルキルメチルシロキサンワックスの合成法としては、Si-H基を有するポリシロキサンに、白金触媒下、1-オレフィンを反応させる方法が一般的である。しかしながら、この方法によると、生成物にSi-H末端が残存する可能性があるため、1-オレフィンを過剰に用いる。その結果、未反応の1-オレフィンが残存することになり、この残存した1-オレフィンは、反応性に富むため、酸化されやすく、臭い及び皮膚刺激の原因物質となる。また、アルキルメチルシ

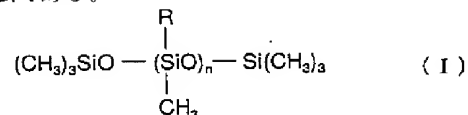
ロキサンワックスの合成原料であるポリシロキサンや1-オレフィン中に存在する酸化物等の化合物も、臭い及び皮膚刺激の原因物質となる。そのような化合物としては、アルデヒド類、ケトン類、過酸化物等が挙げられるが、これらの化合物は微量に存在しているため、特定することは困難である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、調製された通常のアルキルメチルシロキサンワックスは、特有の臭いを有しており、香りが品質等に大きく影響する化粧品類には、そのまま使用することはできない。そこで、通常のアルキルメチルシロキサンワックスを化粧品原料として使用する場合は、臭いを除去するために、脱臭剤によるマスキングやストリッピング等の前処理を施す必要がある。しかしながら、これらの脱臭方法では、軽質分はストリッピングによって、ある程度、除去することはできるものの、化粧品原料として使用できるほど、十分に脱臭することはできない。そのため、アルキルメチルシロキサンワックスの使用範囲は、非常に限定されているのが現状である。そこで、本発明は、アルキルメチルシロキサンワックスの臭気を十分に除去するための脱臭方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルキルメチルシロキサンワックスの脱臭方法であって、(1)一般式(I)で表されるアルキルメチルシロキサンワックスに、水素化触媒の存在下、水素添加反応を行う工程、および(2)一般式(I)で表されるアルキルメチルシロキサンワックスに、減圧下、窒素を供給して接触させ、軽質物を留去させるストリッピング工程、を具備することを特徴とするアルキルメチルシロキサンワックスの脱臭方法である。



(式中、Rは直鎖または分岐鎖の炭素数14~50のアルキル基を示す。)

## 【0006】

【発明の実施の形態】前記したように、本発明は、(1)および(2)の工程を具備することを特徴とするアルキルメチルシロキサンワックスの脱臭方法である。以下、各工程について、詳細に説明する。まず、(1)の工程では、前記した一般式(I)で表されるアルキルメチルシロキサンワックスに、水素化触媒の存在下、水素添加反応を行う。この反応により、上記アルキルメチルシロキサンワックス中に存在する臭いの原因物質である不飽和物、アルデヒド類、ケトン類、エーテル類等が還元され、臭気の発生が抑制される。本発明の方法は、一般式(I)で表されるアルキルメチルシロキサンワ

クスを対象とする。一般式(Ⅰ)中、Rは直鎖または分岐鎖の炭素数14~50のアルキル基を示す。具体的には、直鎖のアルキル基としては、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、イコシル、トリアコンチル、テトラコンチル、ペンタコンチル等、分岐鎖のアルキル基としては、1-エチルドデシル、2-エチルデシル、2-ブチルデシル等が挙げられる。(1)の工程の水素添加反応は、水素化触媒の存在下、通常、水素圧0.1~10.0MPa、反応温度は100~200℃、反応時間は3~5時間で行う。該水素化触媒としては、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、銅、鉄、コバルト、ロジウム等の金属触媒が挙げられる。また、それらの触媒は、活性炭、アルミナ、ゼオライト等の触媒担体を用いて使用することができる。上記水素添加反応後、濾過を行い、水素化触媒と生成物を分離する。なお、分離した水素化触媒は、新たに触媒を少量加えることで、再使用することができる。

【0007】次に、(2)の工程として、一般式(Ⅰ)で表されるアルキルメチルシロキサンワックスに、減圧下、窒素を供給して接触させ、軽質物を留去させるストリッピングを行う。この工程により、アルキルメチルシロキサンワックス中に微量に存在する軽質物が除去され、その結果、臭気の発生が抑制される。この(2)の工程は、通常、(1)の工程を行った後に行うが、(1)の工程の前に行うことも可能である。また、(1)と(2)の工程を行った後、再度、(1)と(2)の工程を繰り返すことも、脱臭の程度を高める点で有効である。本発明の方法により脱臭したアルキルメチルシロキサンワックスの用途としては、化粧品原料、医薬品原料等が挙げられる。

【0008】

【実施例】次に、本発明の実施例、比較例を挙げるが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0009】(実施例1) 電磁攪拌機付1リットル容ステンレス製オートクレーブ(SUS316、坂下製作所社製)に、加熱溶解した炭素数31~45の直鎖アルキルメチルシロキサンワックス(DC AMS-C30、東レ・ダウコーニング社製)400g、および水素化触媒として、安定化ニッケル触媒20gを仕込み、オートクレーブ内の空間部を水素ガスで完全に置換した後、水素圧5.0MPaに加圧した。そして、上記シロキサンワックスを攪拌しながら、150℃まで、徐々に温度を上げ、約5時間、水素添加反応を行った。該反応終了後、約100℃に冷却してオートクレーブから内容物を取り出し、上記シロキサンワックスと水素化触媒を分別した。次に、分別したシロキサンワックスをガラス製の1リットル容4つ口フラスコに仕込み、減圧下、窒素を吹き込みながら、130℃まで加熱し、約5時間圧力と温度を保つことにより、軽質物を留去させて、ストリッピングを行い、シリコンワックス363gを得た。

【0010】(実施例2) 水素化触媒として、カーボン

担体パラジウム触媒8gを用いた以外は、実施例1と同様にして、シリコンワックス372gを得た。

【0011】(実施例3) 電磁攪拌機付1リットル容ステンレス製オートクレーブの代わりに、1リットル容ガラス製オートクレーブ(耐圧硝子工業社製)を使用し、水素圧を0.8MPaとして以外は、実施例1と同様にして、シリコンワックス360gを得た。

【0012】(実施例4) 実施例3で得たシリコンワックスに対して、さらに実施例3で行った処理をもう一度行い、シリコンワックス336gを得た。

【0013】(比較例1) ガラス製の1リットル容4つ口フラスコに、シリコンワックス350gを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、減圧下、130℃まで加熱し、約5時間圧力と温度を保ち、軽質物を留去させて、ストリッピングを行い、シリコンワックス346gを得た。

【0014】(比較例2) 電磁攪拌機付1リットル容ステンレス製オートクレーブ(同前)に、加熱溶解した炭素数31~45の直鎖アルキルメチルシロキサンワックス(DC AMS-C30、東レ・ダウコーニング社製)400g、および水素化触媒として、安定化ニッケル触媒20gを仕込み、オートクレーブ内の空間部を水素ガスで完全に置換した後、水素圧5.0MPaに加圧した。そして、上記シロキサンワックスを攪拌しながら、150℃まで、徐々に温度を上げ、約5時間、水素添加反応を行った。該反応終了後、約100℃に冷却してオートクレーブから内容物を取り出し、上記シロキサンワックスと水素化触媒を分別して、シリコンワックス388gを得た。

【0015】(得られたシリコンワックスの物性評価)

(1) 赤外吸収スペクトルの測定

KBr錠剤法にて、赤外吸収スペクトルの測定を行った。図1に、処理前の炭素数30~45の直鎖アルキルメチルシロキサンワックス、図2に、水素添加反応した比較例2のシリコンワックス、図3に、水素添加反応ーストリッピング処理をした実施例1の赤外吸収スペクトルを示す。図1~3からわかるように、Si-O-Si: 1100~1000cm<sup>-1</sup>、Si-CH<sub>2</sub>: 1400cm<sup>-1</sup>、1260cm<sup>-1</sup>、Si-CH<sub>3</sub>: 1400cm<sup>-1</sup>、1290cm<sup>-1</sup>、880~770cm<sup>-1</sup>の吸収が確認された。また、水素添加反応の前後で、主な吸収帯の変化は認められず、水素添加反応により、ケイ素-炭素結合、ケイ素-酸素結合の分解反応は起きていないことが確認された。このことは、水素添加反応およびストリッピングを行うことで、アルキルメチルシロキサンワックスの化粧品に適した特徴が失われることなく、脱臭されていることを示唆している。なお、C=CH<sub>2</sub>: 970cm<sup>-1</sup>の吸収が水素添加反応後に消失しているが、これは残存していた未反応の1-オレフィンが水素添加されたためと思われる。

【0016】(2) 揮発分の測定

予め恒量にしたガラス製試料容器に、サンプルとして、

表1に示した各シリコンワックス2.5gを採取し、130℃に調整した乾燥機に入れ、3時間乾燥させた。3時間の乾燥後、乾燥機からサンプルを取り出して、デシケーター中で放冷後、秤量して、130℃で3時間乾燥後における揮発分(%)を算出した。その結果を表1に示す。処理前のサンプルと水素添加反応のみを行ったサンプルでは0.3%程度の揮発分が確認されているが、この揮発分(軽質分)は、ストリッピング処理を行うことで除去することができる。

#### 【0017】(3) 臭気の評価

洗浄した100mlのサンプル瓶に、サンプルとして、表1に示した各シリコンワックスを50g加え、蓋をして25℃で30分放置した後、臭いを嗅ぎ、臭気の評価を行った。その結果を表1に示す。臭気の評価は処理前のサンプルを5とし、段階的に数値で表し、無臭状態を1としている。また、臭気評価の参考として、化粧品原料として実績のある日興リカ社製のパラフィンワックスも同時\*

※に評価した。表1に示したように、処理前のサンプルは、刺激のある強い臭いを有するが、水素添加反応とストリッピング処理を実施することで、ほぼ無臭になった。また、ストリッピング処理を行うと刺激臭がなくなるが、まだ強い臭いが残った。水素添加反応だけでも、多少改善されるが、強い臭いがあり、化粧品原料として使用するには十分に脱臭されなかった。水素圧を1.0 MPaとした実施例3は、臭気の評価が他の実施例と比較して若干劣っていたが、水素添加反応、ストリッピング処理をもう一度行った実施例4では、臭気が改善された。また、実施例1～4、比較例1、2の各サンプルについて、室温で一ヶ月保存した後、再び臭気の評価を行ったが、処理後、すぐに行った表1の評価と変化はなかった。

#### 【0018】

##### 【表1】

サンプル	処理内容	揮発分(%)	臭気 (官能試験の評価)
処理前	—	0.26	5
実施例1	水素添加反応 +ストリッピング	0	2
実施例2	水素添加反応 +ストリッピング	0	2
実施例3	水素添加反応 +ストリッピング	0	2.2
実施例4	再水素添加反応 +再ストリッピング	0	2
比較例1	ストリッピング	0	3.5
比較例2	水素添加反応	0.31	4
パラフィンワックス	—	—	1.5

#### 【0019】

【発明の効果】本発明によれば、アルキルメチルシロキサンワックスの臭いを簡単な工程で、しかも、従来の脱臭方法に比べて、より効果的に除去することができる。脱臭されたアルキルメチルシロキサンワックスは、特に化粧品原料として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

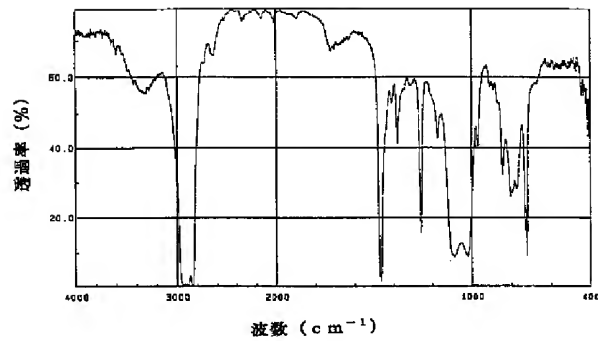
※【図1】 処理前の炭素数31～45の直鎖アルキルメチルシロキサンワックスの赤外吸収スペクトルを示す。

【図2】 水素添加反応した比較例2のシリコンワックスの赤外吸収スペクトルを示す。

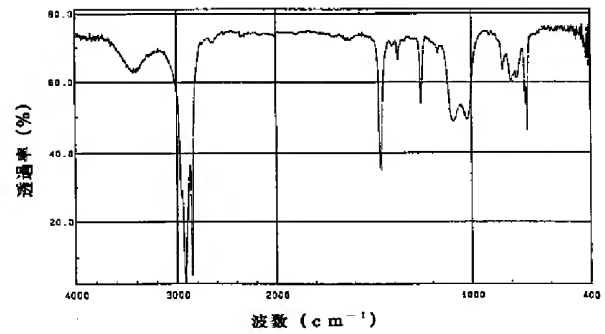
【図3】 水素添加反応—ストリッピング処理をした実施例1のシリコンワックスの赤外吸収スペクトルを示す。

※40 ず。

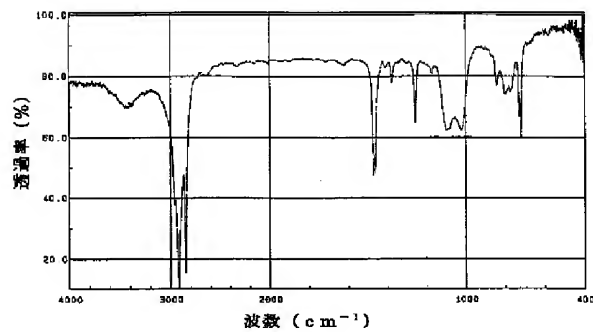
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 昶男  
群馬県館林市苗木町2447 日興リカ株式会社  
社館林工場内

Fターム(参考) 4C083 AD151 CC01 EE03 FF01  
4J035 BA02 CA01K EB08 LB14